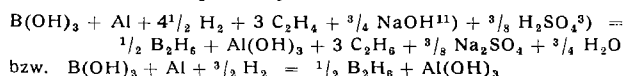


Im Zuge von Kreislaufverfahren führt dies, wie sich leicht zeigen läßt, zur Bruttogleichung:



bei Rückführung des Äthans und unter Verzicht auf die Erwähnung der wirtschaftlich bedeutungslosen Natriumsulfat-Bildung im Zuge des Gesamtprozesses.

Der Vorteil dieser Kombination würde in der leichten Regenerierbarkeit der Hilfsstoffe Alkohol (aus Aluminiumalkoholat) und Borfluorid (aus Natriumfluorid) sowie Phenol (aus $\text{B(OC}_2\text{H}_5)_3$) bestehen, ferner in der Gewinnung einer aktiven Tonerde Al(OH)_3 bzw. Al_2O_3 als Nebenprodukt. Die Menge des im Prozeß umlaufenden Fluors wäre $\frac{1}{4}$ von der in der unter 1.) angegebenen Reaktionsfolge.

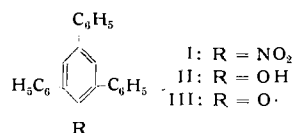
Eingegangen am 10. Dezember 1956 [Z 424]

2,4,6-Triphenyl-phenoxy, ein neues, durch Mesomerie stabilisiertes Sauerstoff-Radikal

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. G. NEUBAUER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Aus 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol¹²⁾ (I) entsteht durch Reduktion, Diazotierung und Verkothen das 2,4,6-Triphenyl-phenol vom Fp 149–151 °C (II). Durch Oxydation seiner benzolischen Lösung mit Hexacyanoferrat-(III) liefert es in ausgezeichneter Ausbeute das Radikal III, das sich in Benzol rotorange, in Tetrachlorkohlentstoff tiefer rot, in Alkohol violettrot löst. Beim Einengen der benzolischen Lösung erhält man fast farblose Kristalle, die bei 140 °C in eine rotorange Schmelze übergehen.



Das Radikal ist ungewöhnlich stabil und verträgt in Benzol-Lösung selbst längeres Erwärmen auf 60 °C. Das Gleichgewicht $2 \text{RO} \rightleftharpoons \text{RO} - \text{OR}$ läßt sich sowohl durch Erwärmen als auch durch Verdünnen nach links verschieben (Erhöhung der Farbintensität). Durch die sehr große Geschwindigkeit dieser reversiblen Reaktion unterscheidet sich unser Radikal grundsätzlich von den ersten stabilen Sauerstoffradikalen, die St. Goldschmidt¹³⁾ darstellen konnte. Trotz dieser Stabilität ist das neue Sauerstoff-Radikal III ein starkes Oxydationsmittel: Tetramethyl-p-phenyldiamin-Salz wird momentan zum Wursterschen Blau oxydiert; mit Alkoholen und zahlreichen anderen, aktive H-Atome enthaltenden Verbindungen, auch katalytisch erregtem Wasserstoff, tritt Entfärbung ein. Beim Zusammengeben von farbigen Benzol-Lösungen des O-Radikals III und des Triphenylmethyls entsteht sofort eine farblose Lösung.

Interessant ist das Verhalten des Triphenyl-phenol-Radikals gegenüber Tri-t-butyl-phenol: Mit der farblosen Benzol-Lösung des Phenols tritt augenblicklich die tiefblaue Farbe des von Cl. D. Cook zuerst entdeckten und beschriebenen tiefblauen Tri-t-butyl-phenol-Radikals auf. Die Farbe bleicht allmählich wieder aus, weil dieses Radikal wegen der Möglichkeit auch als C-Radikal zu reagieren, weitere Umsetzungen, z. B. auch mit dem Luftsauerstoff, erfahren kann.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den von Cl. D. Cook¹⁴⁾ und von E. Müller¹⁵⁾ in den letzten Jahren untersuchten Phenol-Radikalen, bei denen die Radikalstabilisierung durch raumerfüllende aliphatische Reste in o- und p-Stellung erfolgt, und unserem aryl-substituierten Radikal, bei dem sowohl Raumerfüllung als auch Mesomerie die Stabilisierung bewirkt, ist u. a. auch der, daß die Cook-Müllerschen Radikale nur monomer vorkommen.

Das IR-Spektrum des Radikals III unterscheidet sich wesentlich von dem des Phenols II durch Fehlen der Phenol-Bande bei 3530 cm^{-1} und einem Auftreten einer neuen Bande bei 1668 und 1645 cm^{-1} , sowie im Bereich um 1090 und 1010 cm^{-1} ¹⁶⁾.

Eingegangen am 11. Dezember 1956 [Z 419]

¹¹⁾ Diese Stoffe werden zur Phenolat-Bildung bzw. zur Rückumwandlung von NaF in $\frac{1}{2} \text{BF}_3$ gebraucht.

¹²⁾ K. Dimroth u. G. Bräuniger, diese Ztschr. 68, 519 [1956].

¹³⁾ St. Goldschmidt u. Mitarb., Ber. dtsh. Chem. Ges. 55, 3194 [1924]; Liebigs Ann. Chem. 438, 202 [1924]; 445, 123 [1925]; 478, 1 [1930].

¹⁴⁾ Cl. D. Cook u. Mitarb., J. org. Chemistry 18, 261 [1953]; J. Amer. chem. Soc. 75, 6245 [1953]; 77, 1783 [1955]; 78, 2002, 3797 [1956].

¹⁵⁾ E. Müller u. Mitarb., Z. Naturforsch. 8b, 694 [1953]; Chem. Ber. 87, 922, 1605 [1954]; 88, 601, 1819 [1955]; 89, 1402, 1738 [1956].

¹⁶⁾ Wir danken Dr. P. Hartmann u. Prof. W. Siedel, Farbwerke Hoechst, für Aufnahmen und Diskussion der IR-Spektren.

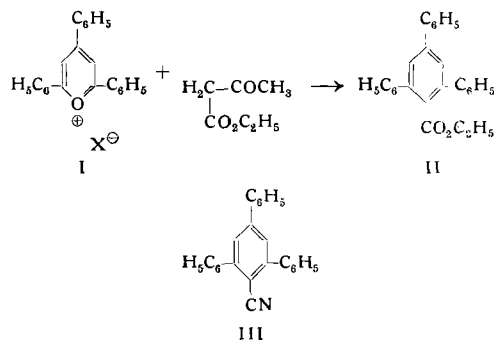
Darstellung aromatischer Verbindungen aus Pyrylium-Salzen

Von Prof. Dr. K. DIMROTH

und Dr. G. NEUBAUER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

2,4,6-Triphenyl-pyrylium-salze (I) lassen sich mit Nitromethan in 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol überführen¹⁷⁾. Setzt man unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen mit Acetessigester um, so erfolgt bei etwa 2 molarem Alkaliüberschuß unter Abspaltung der Acetyl-Gruppe Ringschluß zum 2,4,6-Triphenyl-benzoesäure-äthylester (Fp 93 °C) (II):



Die freie Säure von II, durch Behandeln des Esters mit methanol. KOH erhalten, kristallisiert in weißen Nadeln vom Fp 256 °C. Setzt man das Pyryliumsalz mit Cyanessigester um, so erhält man in guter Ausbeute das 2,4,6-Triphenyl-benzonitril (III) vom Fp 167 °C, das wie II den Ausgangspunkt für viele interessante Stoffe bildet, die sich sämtlich durch eine große Mesomeriestabilisierung auszeichnen.

Durch derartige Umsetzungen sind triarylsubstituierte aromatische Verbindungen aller möglichen Stoffklassen zugänglich geworden. Geht man von 2-Methyl-4,6-diaryl-substituierten Pyryliumsalzen aus und kondensiert mit CH-aktiven Systemen, dann erhält man 3,5-arylierte Benzol-Derivate¹⁸⁾.

Eingegangen am 11. Dezember 1956 [Z 420]

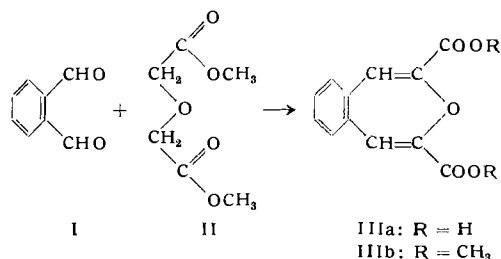
Ein Sauerstoff-haltiges ungesättigtes 7-Ring-System

Von Prof. Dr. K. DIMROTH

und Dipl.-Chem. H. FREYSCHLAG

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Die von uns dargestellten dreifach ungesättigten Siebenringe mit einem Stickstoff¹⁹⁾ oder mit einem Schwefel²⁰⁾ als Heteroatom besitzen Eigenschaften, die aromatischen Systemen nahekommen. Es gelang jetzt nach dem gleichen Verfahren, durch Kondensation von o-Phthalaldehyd (I) mit Diglykolsäure-dimethylester (II), die homologe Sauerstoff-Verbindung, die 4,5-Benzo-oxa-cycloheptatrien-dicarbonsäure-(2,7) (IIIa) kristallisiert und analysenrein (Fp 258–260 °C) zu isolieren. Reaktionsmedium ist Methanol-Natriummethylat oder tert. Butanol/Kalium-t-butylat.



¹⁷⁾ K. Dimroth u. G. Bräuniger, diese Ztschr. 68, 519 [1956]; K. Dimroth, G. Neubauer u. Möllenkamp, unveröffentl.

¹⁸⁾ Vgl. dazu O. Diels u. K. Alder, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 718 [1927].

¹⁹⁾ K. Dimroth u. H. Freyschlag, diese Ztschr. 68, 518 [1956]; Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 2602 [1956]. Dargestellt wurden die Azacycloheptatrien-Derivate mit N-Br, N-CH₃ und N-C₆H₅; letzteres erweist sich als besonders stabil und für weitere Untersuchungen geeignet. Fp der Säure 205–207 °C, des Dimethylesters 183 °C, des Diäthylesters 136–137 °C.

²⁰⁾ K. Dimroth u. G. Lenke, diese Ztschr. 68, 519 [1956]; Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 2608 [1956].